

**Carmen Andreea Mânzatu**

**Eliminarea  
poluanților organici și anorganici  
prin procesele de fitoremediere**

**Presa Universitară Clujeană**

**CARMEN ANDREEA MÂNZATU**

**ELIMINAREA POLUANȚILOR  
ORGANICI ȘI ANORGANICI  
PRIN PROCESELE DE FITOREMEDIERE**



**CARMEN ANDREEA MÂNZATU**

**ELIMINAREA POLUANȚILOR  
ORGANICI ȘI ANORGANICI  
PRIN PROCESELE  
DE FITOREMEDIERE**

**PRESA UNIVERSITARĂ CLUJEANĂ**

**2017**

*Referenți științifici:*

**Prof. dr. ing. Ioan Mămăligă**

**Conf. dr. ing. Sanda Andrada Măicăneanu**

ISBN 978-606-37-0120-7

© 2017 Autoarea volumului. Toate drepturile rezervate.  
Reproducerea integrală sau parțială a textului, prin orice mijloace, fără acordul autoarei, este interzisă și se pedepsește conform legii.

**Tehnoredactare computerizată: Alexandru Cobzaș**

**Universitatea Babeș-Bolyai**

**Presa Universitară Clujeană**

**Director: Codruța Săcelean**

**Str. Hasdeu nr. 51**

**400371 Cluj-Napoca, România**

**Tel./fax: (+40)-264-597.401**

**E-mail: [editura@editura.ubbcluj.ro](mailto:editura@editura.ubbcluj.ro)**

**<http://www.editura.ubbcluj.ro/>**

# Cuprins

<b>Introducere.....</b>	<b>9</b>
<b>1 Studii de biosorbție .....</b>	<b>19</b>
1.1 Prezentare generală.....	19
1.2 Avantajele biosorbției .....	20
1.3 Dezavantajele biosorbției .....	20
1.4 Tipuri de biomase .....	20
1.5 Mecanismul biosorbției .....	23
<b>2 Contribuții originale.....</b>	<b>27</b>
2.1 Biomasa obținută din conul de brad ( <i>Abies alba</i> ) .....	27
2.2 Prepararea soluțiilor de Cd (II) și Pb (II).....	30
2.2.1 Soluția de Cd (II).....	30
2.2.2 Soluția de Pb (II).....	30
2.2.3 Determinarea analitică a metalelor grele.....	30
2.2.4 Elaborarea metodei de biosorbție .....	30
2.2.5 Rezultatele obținute și caracterizarea procesului de biosorbție.....	31
2.2.5.1 Influența cantității de biomasă.....	32
2.2.5.2 Influența concentrației inițiale a ionilor de Cd (II) și a timpului de contact .....	33
2.2.5.3 Timpul de contact .....	34
2.2.5.4 Influența vitezei de agitare .....	34

2.2.5.5	Influența pH-ului inițial al soluției.....	35
2.2.5.6	Influența temperaturii.....	37
2.3	Rezultatele obținute în biosorbția ionilor de Pb (II) pe conuri de brad tratate și netratate cu NaOH și H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	38
2.3.1	Timpul de contact .....	38
2.3.2	Influența concentrației inițiale a ionilor de Pb (II) .....	39
2.3.3	Influența vitezei de agitare.....	39
2.3.4	Influența pH-ului inițial a soluției de Pb (II) .....	41
2.3.5	Influența temperaturii .....	42
2.3.6	Modelarea cinetică a procesului de biosorbție pentru Cd (II) și Pb (II).....	43
2.3.6.1	Modelul cinetic pseudo-ordin întâi.....	44
2.3.6.2	Modelul cinetic pseudo-ordinul doi .....	44
2.3.6.3	Difuzia prin pori .....	48
2.3.6.4	Difuzia prin film de lichid .....	50
2.3.7	Modelarea echilibrului de adsorbție a Cd (II) și Pb (II) pe conuri de brad pudră tratată și netratată.....	51
2.3.7.1	Modelul de adsorbție Langmuir.....	52
2.3.7.2	Modelul de adsorbție Freundlich .....	53
2.3.7.3	Modelul izotermei de adsorbție Dubinin– Radushkevich (D–R).....	58
2.3.7.4	Modelul izotermei de adsorbție Temkin .....	59
2.3.8	Microscopie electronică de baleiaj (SEM) .....	62
2.3.9	Concluzii parțiale privind biosorbția ionilor de Cd (II) și Pb (II).....	63
<b>3</b>	<b>Studii de fitoremediere a colorantului Cristal violet (CV) utilizând planta acvatică <i>Salvinia natans</i> (<i>S. natans</i>) .....</b>	<b>67</b>
3.1	Materiale și metode.....	67
3.1.1	Planta <i>Salvinia natans</i> și condițiile de creștere.....	67

3.1.2	Salvinia natans pudră.....	68
3.1.3	Prepararea soluției de colorant .....	68
	Elaborarea metodei de fitoremediere.....	68
3.1.4	Procesul de fitoremediere .....	69
3.1.4.1	Metoda de fitoextracție utilizând <i>Salvinia natans</i> .....	69
3.1.4.2	Metoda de biosorbție cu <i>Salvinia natans</i> pudră.....	69
3.2	Caracterizarea procesului de fitoremediere .....	69
3.2.1	Efectul concentrației inițiale de Cristal violet .....	70
3.2.2	Efectul pH-ului inițial al soluției .....	71
3.2.3	Influența temperaturii .....	71
3.2.4	Modelarea cinetică a procesului de biosorbție și fitoextracție .....	73
3.2.5	Caracterizarea echilibrelor de adsorbție prin izoterme.....	75
3.2.6	Studiul termodinamic pentru procesul de fitoextracție și biosorbție .....	77
3.2.7	Concluzii parțiale.....	79
<b>4</b>	<b>Caracterizarea și remedierea sedimentul marin din Marea Mediterraneană, portul Livorno, Italia.....</b>	<b>81</b>
4.1	Scurtă descriere a zonei de studiu .....	81
4.2	Analiza de pesticide organoclorurate, bifenili policlorurați, hidrocarburi aromatice policiclice .....	81
4.2.1	Reactivi și soluția standard.....	81
4.2.2	Extracția probelor și pregătirea soluției pentru analiza GC/MS/MS.....	83
4.2.3	Analiza GC/MS.....	83
4.2.4	Plantele acvatice și condițiile de creștere pentru studiile de fitoextracție .....	84



4.2.5 Digestia materialului vegetal și determinarea conținutului de metale grele .....	85
4.2.6 Metoda de fitoextracție .....	85
4.3 Rezultate și discuții .....	86
4.3.1 Caracterizarea sedimentului .....	86
4.3.2 Concentrațiile metalelor grele din soluțiile de extracție .....	87
4.3.3 Determinarea metalelor grele din apa mărână.....	88
4.3.4 Acumularea ionilor de Pb și Cu în țesuturile plantelor acvatice prin procesul de fitoextracție .....	89
4.3.5 Bio-concentrarea metalelor (BCF).....	92
4.3.6 Poluanții organici extrași din sedimentul marin.....	93
4.3.6.1 Pesticide organoclorurate, hidrocarburi aromatice policiclice si bifenili policlorurați.....	93
4.3.6.2 Analiza statistică a datelor .....	97
4.3.7 Concluzii parțiale.....	97
<b>Concluzii generale.....</b>	<b>99</b>
<b>Activitatea științifică.....</b>	<b>103</b>
<b>Bibliografie .....</b>	<b>105</b>

# Introducere

Dezvoltarea socio-economică marcată de industrializarea rapidă și urbanizarea ineficient planificată au condus la acumularea de metale grele și poluanți organici în apă, aer și sol (El-Hasa și colab, 2002; Wei și Yang, 2010; Chaudhari și colab, 2012).

În ultimii ani poluarea mediului înconjurător a atras atenția din cauza problematicii deosebit de complexe ridicate de producerea unei mari cantități de apă reziduală (Roman și colab, 2006).

Principalele metale grele prezente în apele reziduale sunt: cadmiul, cromul, plumbul, zincul, cuprul, seleniul și mercurul provenite din metalurgie, minerit, industria textilă, industria pielăriei și industria pigmentilor. Aceste metale creează probleme deosebite de mediu datorită naturii lor nedegradabile și persistente, dar îndeosebi din pricina toxicității lor foarte înalte. Metalele grele reprezintă deci o amenințare majoră pentru sănătatea umană și ecosisteme, astfel încât prezența lor necesită punerea în aplicare a măsurilor de remediere corespunzătoare (Vaxevidou și Paspaliaris 2008; Ciopec și colab, 2012).

Metale grele pot fi prezente în apele reziduale în stare dizolvată și sub formă de suspensii de nanoparticule (Petternele și colab, 1999; Kadirvelu și colab, 2001b; Williams și colab, 1998).

Concentrațiile limită de metale grele admise în apele de suprafață sunt reglementate de normativele tehnice NTPA 001 și NTPA 002 din 2002. Această situație cu care se confruntă multe țări, inclusiv România justifică cercetările pentru elaborarea unor tehnologici ieftine și eficiente de îndepărtare a metalelor grele din efluenți de la instalațiile generatoare de astfel de poluanți.

**Plumbul** este recunoscut ca un contaminant de mediu de lungă durată. Acesta poate fi găsit în apele uzate generate de diferite industrii, cum ar fi: fabricarea vopselelor, fabricarea acumulatorilor auto, producția de aditivi de plumb pentru benzină și produse din PVC (Milan și colab, 2011).

Efectele toxicologice ale Pb (II) la om constau în anemie, sterilitate, hipertensiune arterială, leziuni renale, nefrite cronice și retard mental. Prin urmare, eliminarea plumbului din apă este esențială pentru protejarea sănătății umane și a mediului (Garcia-Rosales și Colin-Cruz, 2010).

**Cadmiul (Cd)** este prezent în apele uzate provenind din surse industriale, cum ar fi: galvanizarea, mineritul, pigmenți, vopseluri etc (Voleskey 1990).

Cadmiul este unul dintre metalele grele considerate a fi foarte toxice pentru mediu și om. Expunerea cronică la cadmiu poate afecta sistemul cardiovascular, nervos, digestiv și produce insuficiență renală și chiar deces la mamifere și om. Efectele toxice ale cadmiului (agentul toxic fiind cadmiul elementar), asupra sănătății depind, în primul rând, de metabolismul cadmiului în organism, unde poate ajunge prin inhalare, ingestie și absorbție prin piele.

Circuitul metalelor în natură, în literatura de specialitate apare sub forma a două noțiuni: bioacumularea și biomagnificarea. Bioacumularea presupune acumularea unor cantități de metale din sedimente sau apă de către toate speciile, iar biomagnificarea reprezintă amplificarea contaminării prin transferul metalelor în lanțul trofic, de la o specie la alta (Mehmet și colab, 2007; Peternele și colab, 1999; Farajzadeh și colab, 2004).

La nivel mondial, în mediile marine, porturile au avut de-a lungul istoriei o calitate de „chiuvete” pentru contaminanții proveniți din navigație (Taylor și colab, 2004). Sedimentul joacă un rol important în transportul de substanțe toxice, metale grele și alți contaminanți prin intermediul sistemelor fluviale ale mărilor și ale oceanelor din lume (Gibbs 1977).

Dezvoltarea agriculturii și chimizarea acesteia a condus la contaminarea mediului cu cantități mari de compuși organici (pesticide, ierbicide,

hormoni de creștere). Contaminarea cu compuși organici clorurați este întâlnită pe întreg globul. Acești compuși continuă să fie detectați într-un număr mare în mediul marin, inclusiv în apă, sediment și pești (Tanabe și colab, 1994).

Prezența pesticidelor organoclorurate din mediul acvatic este datorată scurgerilor de pe terenurile arabile, precum și depunerilor atmosferice (Colombo și colab, 1990; Fushiwaki și Urano 2001). Spre deosebire de metalele grele, hidrocarburile clorurate sunt exclusiv de origine antropică.

În ultimii 15 ani s-a constatat o creștere și diversificare a tipurilor de poluanți datorită dezvoltării industriei chimice. Remedierea a devenit deci o necesitate, astfel cercetările din ultimii ani s-au axat pe găsirea unor noi metode de remediere pe lângă cele clasice. S-au elaborat, în consecință, procedee de bioremediere pentru diferiți compuși organici incluzând solvenți, materiale explozive, hidrocarburi aromatice (PAH) și bifenili policlorurați (PCB) (Nabir 2004).

Tema cercetării se axează pe studiile de fitoremediere care permit elaborarea unor noi tehnologii de remediere privind eliminarea metalelor grele și coloranților din soluțiile apoase, precum și determinarea concentrațiilor metalelor grele din apa marină și sediment cât și pesticidelor din sedimentul marin.

### **Obiectivele cercetării sunt următoarele:**

1. Eliminarea metalelor grele din soluții apoase, prin tehnica de biosorbție;
2. Reținerea metalelor grele folosind conuri de brad pudră și aplicarea diferitelor tratamente chimice;
3. Aplicarea modelelor cinetici, izotermelor și ale parametrilor termodinamici;
4. Eliminarea poluanților organici din soluții apoase prin diferite procese de fitoremediere;

5. Studiu comparativ între biosorbția și fitoextracția colorantului cristal violet din soluții apoase utilizând ca biomasă *Salvinia natans*;
6. Caracterizarea și remedierea sedimentului marin din Marea Mediterană, port Livorno, Italia.
7. Determinarea metalelor grele din sedimentul marin și din apa marină;
8. Determinarea pesticidelor organoclorurate, bifenililor policlorurați și hidrocarburilor aromatice policiclice;
9. Remedierea sedimentului marin utilizând diferite plante acvatice: *Salvinia natans*, *Vallisneria spiralis* și *Cabomba aquatica*.

**Teza de doctorat este structurată astfel:**

**Capitolul 1** cuprinde studiul bibliografic privind studii de fitoremediere cât și poluarea cu poluanți organici și anorganici.

**Capitolul 2** al tezei de doctorat sunt prezentate contribuțiile originale privitoare la reținerea Cd (II) și Pb (II) pe conuri de brad pudră aplicând diferite tratamente chimice.

**Capitolul 3** descrie un studiu comparativ între procesele de biosorbție și fitoextracție a colorantului Cristal violet din soluțiile apoase utilizând ca biomasă *Salvinia natans*

**Capitolul 4** prezintă determinarea concentrațiilor de metale grele din sedimentul marin și apa marină cât și pesticidelor din sedimentul marin, portul Livorno, Italia.

**Cuvinte cheie:** metale grele, cristal violet, biosorbție, conuri de brad (*Abies alba*), plante acvatice, *Salvinia natans*, *Cabomba aquatica* și *Vallisneria spiralis*, cinetică, termodinamică, fitoextracție, pesticide, sediment marin.

## Fitoremedierea

**Fitoremedierea** este o metodă alternativă care utilizează plante verzi pentru a elimina sau degrada contaminanți din soluri și apele de suprafață. (Raskin și Ensley 2000, Gratăo et al 2005).

Plantele utilizate pentru fitoremediere trebuie să îndeplinească următoarele caracteristici: să fie ușor de cultivat, având o rată de înmulțire ridicată, să fie rezistente la agenți patogeni, să dețină o bună adaptare la diferite condiții de mediu cât și meteo, având o capacitate de acumulare și translocare a metalelor grele, să prezinte toleranță la efectele toxice ale poluanților țintă (Marques și colab, 2009) (Flathman și Lanza 1998).

Fitoextracția reprezintă asimilarea compușilor organici și anorganici din sol și apă prin procesul de absorbție și translocarea acestora în părțile superioare ale plantei (Adesodun și colab, 2010).

**Tabelul 1.** Avantajele și dezavantajele fitoremedierii

Avantaje	Dezavantaje
Poate fi utilizată pentru a trata sistemele contaminate cu mai mulți poluanți	Nu este eficientă pentru poluanții puternici/persistenți (ex., PCB).
Costul este mult mai mic în cazul aplicării celor două procese de remediere in-situ/ex- situ	Poate dura până la câțiva ani pentru remedierea sitului contaminat.
Remediarea in-situ are aplicații reduse privind cantitatea de poluant a solului, comparativ cu metodele convenționale.	Necesită asigurarea condițiilor de creștere a plantelor. Este limitată de condițiile climatice
În aplicațiile in-situ se reduce răspândirea de noxe prin intermediul aerului și a apei.	Recoltarea biomasei plantelor după fitoextracție poate fi clasificată ca un deșeu periculos, dacă nu este eliminată corect.

<b>Avantaje</b>	<b>Dezavantaje</b>
După fitoremediere, plantele pot fi folosite pentru recuperarea metalului prețios ca bio-minereu.	Este limitată de condițiile climatice
Nu este necesară achiziționarea de echipamente scumpe sau personal specializat.	Adâncimea zonei de tratare este limitată de plantele utilizate pentru fitoextracție, acest procedeu este aplicabil doar pentru poluanți aflați la suprafață.
În aplicații pe scară largă energia potențială înmagazinată poate fi utilizată pentru a genera energie termică.	Toxicitatea și biodisponibilitatea produsilor de degradare nu sunt cunoscute (Gosh și Singh 2005)

Această metodă este exploatată la nivel mondial pentru dezvoltarea ecologică privind tratarea apelor uzate. Este considerată o tehnologie nouă extrem de promițătoare pentru remedierea siturilor poluate și este în prezent împărțită în mai multe tehnici: fitoextracția (fitoacumularea), fitostabilizarea, fitostimularea, fitovotalizarea, fitodegradarea, rizofiltrarea (Dixit și colab, 2015).

**Tabelul 2.** Tehnici de fitoremediere (Gosh și Singh 2005)

<b>Tehnică</b>	<b>Mecanismul de acțiune</b>	<b>Mediul tratat</b>	<b>Contaminanți</b>
Fitoextracția (fitoacumulare)	Fitoextracția constituie asimilarea poluanților organici și anorganici de către plante în rădăcini și transformarea acestora în plantă.	Sol, apă de suprafață	Anorganici

Rizofiltrarea (fitofiltrarea)	Utilizarea rădăcinilor unor plante pentru a absorbi și adsorbi metalele grele din apă	Apele de suprafață	Anorganici
Fitostabilizarea	Utilizarea plantelor în scopul transformării metalele grele din mediu în forme mai puțin toxice	Apele subterane, a solului, halde de steril minier	Anorganici
Fitovotalizarea	Reprezintă absorbția de poluanți din sol de către plante și transformarea lor în forma volatilă și eliminarea lor în atmosferă prin intermediul frunzelor.	Sol, apele subterane	Organici/ Anorganici
Fitodegradarea	Procesul de metabolizare a contaminanților în țesuturile plantei.	Apele subterane, rizosfera	Organici
Fitotransformarea	Asimilarea de contaminanți organici și degradarea lor.	Apa de suprafață și subterane	Organici
Eliminarea contaminanților secundari	Asimilarea de contaminanți organici și degradarea acestora	Aer	–

## Bioremedierea

**Bioremedierea** este definită ca fiind o metodă alternativă de remediere care utilizează microorganisme sau produși biologici (Cycon și colab, 2011), fungi, plante verzi și enzimele acestora (Elektorowicz și Boeva



1996; Salem și colab, 2012) pentru a biodegrada și a elimina contaminanții periculoși din mediu (Khan și colab, 2004).

Printre metodele convenționale fizico-chimice se enumeră: precipitarea chimică, reacții de oxidare sau reducere, filtrarea, tratamentele electrochimice, adsorbția pe cărbune activ, schimbul ionic și osmoza inversă. Aceste metode enumerate mai înainte nu au reușit să rezolve în întregime problema poluării, având o eficiență limitată în anumite condiții, iar rezolvarea aspectelor economice și de mediu nu a fost întotdeauna corespunzătoare (Nourbakhsh și colab, 1994).

Tehnicile de bioremediere au fost folosite cu succes pentru remedierea solurilor, nămolurilor și a apelor subterane contaminate cu hidrocarburi petroliere, PAH, solvenți, pesticide și alte clase de substanțe chimice organice (Jaspers și colab, 2002; Scelza și colab, 2008; Semple și colab, 2001).

Tehnicile de remediere a zonelor contaminate se pot împărți în două categorii: metode de remediere în-situ (decontaminarea solului și a apei subterane la fața locului), respectiv metode ex-situ (tehnici de remediere care implică aducerea solului sau a apelor subterane contaminate la suprafață și tratarea acestuia în același plasament sau într-un alt plasament, depinzând de tehnologia disponibilă).

**Ex-situ** este un procedeu de remediere care se bazează pe excavarea solului. Masa poluată se aduce la suprafață și se aplică tratamentul chimic sau fizic de remediere. În literatura de specialitate sunt descrise procedee de îndepărtare a hidrocarburilor petroliere (PAH-uri), benzen, toluen, compuși fenolici, cianuri sau compuși clorurați, cum ar fi bifenili policlorurați (PCB), pentaclorobifenil (PCP), hidrocarburi clorurate (Koning și colab, 2000).

Ceea ce poate diferenția aceste tehnici față de tehnologiile in-situ, este tratarea sitului și a apei aduse la suprafață. Aceste tehnologii implică și elaborarea unor metode de depozitare. Perioada tratamentului este scurtă pentru compuși organici și obținerea unor rezultate mult mai eficiente datorită posibilității omogenizării în condițiile ex-situ.

# 1 Studii de biosorbție

## 1.1 Prezentare generală

La începutul anilor 1970 au început cercetările pentru căutarea unor noi tehnologii capabile de tratare a apelor uzate poluate cu poluanți organici și anorganici. O tehnologie alternativă a fost biosorbția, metodă care se bazează pe capacitatea de legare a poluanților pe diferite materiale biologice (Ahalya și colab, 2003).

Materialele preferate sunt cele biologice deoarece prezintă diferite avantaje, ca prezența unei mari varietăți de grupări funcționale (carboxil, amino, fosfat, fenol, amidă și sulfat) care pot fi utilizate în procesul de legare și reținere în special a metalelor grele din apele reziduale și soluții sintetice (Mungasavalli și colab, 2007). Materialul vegetal are o suprafață eterogenă, care conține mai multe situri de legare care seamănă cu un sistem multicromatografic (Chefetez, 2003).

Biosorbția este procesul prin care anumite tipuri de biomase (active sau inactive din punct de vedere metabolic) pot reține și absorbi metale grele din soluții apoase (Ahmady-Asbchin și colab, 2008). Biosorbția este o metodă alternativă de eliminare a poluanților din soluțiile apoase printr-un mecanism controlat metabolic, sau prin procese fizico-chimice de adsorbție (Ahalya și colab, 2013; Blazquez et al. 2012).

Biosorbția este o metodă flexibilă și promitătoare datorită selectivității sale ridicate, ușurinței în manevrare, costurilor scăzute de exploatare și unui randament ridicat în vederea eliminării poluanților (Volesky 1995).

Eficiența biosorbției depinde de mai mulți factori: stratul de biomasă, condițiile de mediu, pH-ul, tipuri de biomateriale, proprietățile metalice care influențează mecanismul de biosorbție, capacitatea, afinitatea și specificitatea biosorbenților (Beveridge și Doyle, 1989).

## **1.2 Avantajele biosorbției**

- biomasa poate fi procurată din fermentare, procesul nu este guvernat de constrângerile fiziologice ale celulelor vii;
- biomasa care nu este vie se comportă ca un schimbător de ioni, procesul desfășurându-se foarte rapid;
- eficacitate în reducerea concentrațiilor ionilor de metale grele la nive-luri foarte scăzute și utilizarea biosorbenților ieftini;
- biomasa poate fi recuperată cu ușurință după incinerare, eliminând astfel contaminantul (Beveridge și Murray 1980; Cheriti 2000).

## **1.3 Dezavantajele biosorbției**

- caracteristicile biosorbenților nu pot fi controlate biologic;
- biosorbenții utilizați în procesul de biosorbție cu conținut ridicat de metale grele sunt evacuați direct sau indirect în mediu;
- potențialul de îmbunătățire a procesului biologic este limitat, deoa-rece celulele nu sunt metabolizate;
- nu există nici un potențial de a modifica din punct de vedere biologic valența metalului (Talhi și colab, 2013; Beveridge și Murray 1980).

## **1.4 Tipuri de biomase**

Biomasa are proprietatea de a reține compuși organici și anorganici, pu-tând fi considerată un substrat de natură chimică similar unui schimbă-tor de ioni de natură biologică (Ahmady și Mohammadi 2011).

Biosorbția este un proces care implică o fază lichidă (solvent) care conține ionii metalici ce urmează a fi adsorbiți și o fază solidă (adsorban-tul, sorbentul, biosorbentul sau materialul biologic). Datorită afinității ridicate a adsorbantului față de specia adsorbită aceasta este atrasă și

legată prin diferite mecanisme. Procesul continuă până la stabilirea echilibrului între cantitatea de specie adsorbită și cea rămasă în soluție. Gradul de afinitate a adsorbantului determină modul de distribuție a acesteia din faza lichidă în faza solidă (Ahalya și colab, 2003).

Utilizarea de adsorbanti ieftini a fost investigată ca un înlocuitor pentru metodele actuale costisitoare.

Principalii biosorbenți utilizați în procesul de biosorbție sunt: bacterii, drojdii, diferite tipuri de alge, produși secundari rezultați din industria alimentară și a lemnului. Biosorbția s-a dovedit a fi o metodă eficientă deoarece utilizează biosorbenți naturali, economici și ușor accesibili care dețin o capacitate mare de adsorbție a compușilor organici și anorganici (Abdel-Halim și Al-Deyab 2012).

Punerea în aplicare a acestei tehnici de bioremediere naturală, a condus la creșterea capacităților de reabilitare în sistemele biologice (Ahalya și colab, 2003).

S-au utilizat diferiți biosorbenți ieftini și abundenți cum ar fi: paie de orz (Pehlivan și colab, 2009), frunze de ceai (Mondal 2009), coajă de portocală (Xuan și colab, 2006.), coajă de alun de sago (Cimino și colab, 2000), rumeguș de brad (Nagy și colab, 2013), coajă de banană (Annadurai și colab, 2003), coji de cacao (Meunier 2003), cafea reziduu (Boudrahem și colab, 2009), coji de orez (Feng și colab, 2004) și tulpină de struguri (Martinez și colab, 2006) etc. Acești biosorbenți au fost folosiți cu succes pentru îndepărtarea metalelor grele din soluțiile apoase. Pe lângă aceste biomase întâlnim și biosorbenți lignocelulozici, materiale naturale rezultate din industria lemnului, conul de brad, care s-a cercetat pentru îndepărtarea ionilor de Pb (II) și Cd (II) din soluțiile apoase.

Noii biosorbenți utilizați au o mai bună eficiență și sunt mai economici față de adsorbanti convenționali cum ar fi rășinile schimbătoare de ioni sau cărbunele activ (Vieira și Volesky 2000).

S-au aplicat diferite tratamente chimice pentru a îmbunătăți capacitatea de adsorbție pentru anumiți compuși organici și anorganici.

Mai multe studii au demonstrat că eficacitatea adsorbantilor de origine biologică tratate chimic pentru a elimina poluanții metalici din soluțiile

apoase au o capacitate mare de adsorbție (Yuh și Augustine 2006). Succesul unui tratament chimic depinde, deci, foarte mult de componentele celulare ale biomasei.

Tratamentul chimic cu NaOH pe material lignocelulozic conduce la o creștere a ariei suprafeței interne și scade gradul de polimerizare și separarea legăturilor structurale dintre lignină și carbohidrați (Min și colab, 2004).

Tratamentul cu NaOH este cea mai utilizată metodă de îmbunătățire a proprietăților adsorbantului la suprafață și are ca scop principal reținerea compușilor organici și anorganici din apele uzate (Zhu și colab, 2008; Altundogan și colab, 2007; Xuan și colab, 2006).

Tratamentul cu acid s-a dovedit și el a fi de succes deoarece blochează siturile de legare și pot fi ușor eliminați. Grupările carboxil, amină, fosfat, sulfonat și hidroxil au devenit stabile fiind responsabile de legătura dintre metal și biomasă (Sar și colab, 1999).

O altă tehnică pentru creșterea capacității de adsorbție este imobilizarea (Volesky 2001). Această tehnică folosește biosorbenți microbieni, cu densitate scăzută și rezistență mecanică slabă. Chiar dacă au capacitate mare de adsorbție și se stabilește rapid nivelul de echilibru, procesul este mai costisitor și prezintă diverse dezavantaje, dintre care cele mai importante sunt: incapacitatea de a regenera/reutiliza biomasa, umflarea biomasei, probleme de separare din faza lichidă-solidă și scăderea presiunii pentru modelele în coloană (Vegliò și Beolchini 1997).

Polimerii naturali precum alginatul, chitosanul și alcoolul polivinilic (PVA) au fost cele mai utilizate matrice pentru imobilizarea biomasei. Alegerea matricei de imobilizare este un factor cheie în aplicarea biomasei imobilizate (Bai și Abraham 2003).

În concluzie, natura chimică a suprafeței joacă un rol dominant în performanța ei ca absorbant și catalizator (Bansal și colab, 1988). Chimia suprafeței depinde de prezența heteroatomilor în principal a oxigenul, care formează grupări funcționale organice cum ar fi cele de tip: carboxil, acizi, lactone, fenoli, carbonili, chinone, aldehide, eteri și anhidride (Boehm, 1994).

## 2 Contribuții originale

### 2.1 Biomasa obținută din conul de brad (*Abies alba*)

#### a. Pudră naturală

Conul de brad este un produs secundar rezultat din industria lemnului, ușor accesibil în cantități foarte mari și ieftin din punct de vedere economic. În România, industria de prelucrare a lemnului este larg extinsă, în special a lemnului de brad, prin urmare cantități mari de conuri de brad apar ca și produse secundare. Bradul (*Abies alba*) este un conifer care face parte din familia *Pinaceae*, răspândit preponderent în zonele muntoase (Farjon 1984). Conurile de brad au fost colectate din gradina botanică din Cluj-Napoca. În acest sens, s-au făcut diferite studii pe diferiți biosorbenți, ieftini și ușor accesibili, utilizați pentru îndepărtarea poluanților organici și anorganici din soluțiile apoase. Componentele principale ale conului de brad sunt materialele polimerice, cum ar fi: celuloza, hemiceluloza, lignina și alți compuși fenolici (Mehmet și colab, 2007; Ofomaja și colab, 2010). Conul de brad (*Abies alba*) a fost ales ca material adsorbant în acest studiu, datorită proprietăților sale celulozice ceea ce implică proprietăți adsorbante favorabile pentru reținerea metalelor grele.

Înainte de utilizare, biomasa a fost spălată cu apă distilată în scopul de a elimina impuritățile și s-a uscat la o temperatură de 105 °C timp de 24 h. Solzii carpelari de pe conuri au fost îndepărtați și zdrobiți cu ajutorul unei mori cu bile. Biomasa uscată a fost măcinată și sitată la diferite granulații (200–400–600–1200 μm), iar pentru experiențele de biosorbție s-a folosit granulația între 200–400 μm (Figura 2). Biomasa pudră a fost depozitată într-un container din plastic și utilizate pentru experimentele de biosorbție.



**Figura 2.** Conul de brad natural pudră *Abies alba*

### **Bioamasa tratată chimic**

Pentru a îmbunătăți capacitatea de adsorbție a conului de brad, acesta a fost supus unor tratamente chimice cu NaOH și  $H_2O_2$ , biomasa tratată astfel a fost utilizată pentru îndepărtarea ionilor de Cd (II) și Pb (II) din soluțiile apoase.

#### **b. Biomasa tratată cu NaOH**

S-a cântărit o cantitate de 200 g conuri de brad pudră peste care a fost adăugată o soluție de 500 ml 1% NaOH, iar amestecul s-a menținut la temperatura camerei, timp de 6 h sub agitare magnetică. Biomasa tratată s-a filtrat și spălat în repetate rânduri cu apă distilată până la un pH neutru, după care a fost supusă unui proces de uscare în etuvă la o temperatură de 60 °C, timp de 12 h. Temperatura de 60 °C a fost aleasă deoarece

temperaturile mai înalte ar putea cauza o dezactivare termică asupra suprafeței biomasei, conform datelor de literatură prin scăderea numărului de grupări  $\text{—OH}$  libere (Șcîban și colab, 2006).

#### **c. Biomasa tratată cu $\text{H}_2\text{O}_2$**

S-a cântărit o cantitate de 200 g conuri de brad pudră, peste care s-a adăugat o soluție de 500 ml 1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , iar suspensia a fost agitată timp de 12 h. Biomasa tratată a fost filtrată, spălată de mai multe ori cu apă distilată până la pH neutru și uscată în etuvă la 60 °C (Martín-Lara și colab, 2008).

#### **d. Biomasa tratată cu $\text{H}_2\text{SO}_4$**

O cantitate de 50 g de biomasă a fost tratată cu o soluție 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (200 ml). Biomasa a fost spălată cu apă distilată și cu o soluție de 1% bicarbonat de sodiu, până la un pH neutru pentru eliminarea acidului rezidual. Materialul rezultat a fost uscat la o temperatură de 105 °C timp de 24 h. Datorită acidității ridicate a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pudra de con de brad s-a transformat în cărbune activ modificându-se astfel structura biomasei. Astfel de modificări au fost întâlnite și în cazul rumegușului de brad tratat cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Garg și colab, 2003).

#### **e. Biomasa imobilizată**

Pentru prepararea biomasei imobilizate s-a utilizat ca și biocompozit alginatul de Na. S-a măsurat o cantitate de 0.5–2 g de conuri de brad și s-a adăugat o cantitate de 40 ml de apă distilată, după care suspensia a fost amestecată cu 1 g alginat de Na. Amestecul a fost transferat într-o soluție de  $\text{CaCl}_2$  0,2 M, sub agitare continuă, formându-se perle adsorbante cu ajutorul unei seringi (de dimensiuni uniforme). Apoi a fost lăsat timp de 24 h în soluție de  $\text{CaCl}_2$ , după care s-a depozitat în frigider la 4 °C pentru a spori stabilitatea lui mecanică. Ulterior, perlele obținute au fost clătite de mai multe ori cu apă distilată pentru a îndepărta excesul de ioni de  $\text{Ca}^{2+}$  și au fost depozitate la temperatură de 4 °C înainte de utilizare.



## **2.2 Prepararea soluțiilor de Cd (II) și Pb (II)**

### **2.2.1 Soluția de Cd (II)**

Soluția stoc de 1 g/L de Cd (II) a fost preparată prin dizolvarea sărurilor de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  în apă distilată. Soluțiile de lucru au fost preparate din soluția etalon obținându-se diferite concentrații de metal în intervalul de 49–240 mg/L. Soluțiile au fost ajustate cu HCl (0.1M) și KOH (0.1 M) pentru reglarea pH-lui din soluție. De menționat este că reactivii utilizați au fost de puritate analitică.

### **2.2.2 Soluția de Pb (II)**

Soluția stoc de 1 g/L de Pb (II) a fost preparată din dizolvarea sărurilor de  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$  în apă distilată. Soluțiile de lucru au fost preparate din soluția stoc obținându-se astfel diferite concentrații de Pb (II), între 50 și 250 mg/L. Înainte de a adăuga biomasa în soluția apoasă, pH-ul inițial al soluției a fost ajustat la valoarea dorită cu 0.1 M KOH sau 0.1 M HCl. Reactivii utilizați au fost de puritate analitică.

### **2.2.3 Determinarea analitică a metalelor grele**

Concentrația metalelor grele studiate de Pb (II) și Cd (II) din soluțiile apoase au fost determinate cu spectrofotometrul de absorbție atomică SensAA Dual GBS Scientific Equipment, Dandenong, VIC, Australia. Lungimea de undă folosită pentru Cd (II) a fost de 228.8 nm iar pentru Pb (II) de 217.0 nm.

### **2.2.4 Elaborarea metodei de biosorbție**

Pentru biosorbția ionilor de Cd (II) și Pb (II) s-au utilizat ca biomasă conuri de brad pudră (*Abies alba*) în diferite forme (naturală și tratată) în sisteme de suspensie. Experimentele s-au realizat prin punerea în contact a unei cantități de biomasă cu agitare magnetică într-o soluție de 100 mL de Cd (II) și Pb (II) de diferite concentrații timp de 240 minute, până la

atingerea echilibrului. Pentru a stabili evoluția procesului în timp, 500  $\mu\text{L}$  de probă au fost colectate și analizate la diferite intervale de timp stabilite. Probele colectate au fost filtrate cu un microfiltru ME celuloză 0.45  $\mu\text{m}$ .

Pentru a evalua capacitatea reținută a ionilor de Cd (II) și Pb (II) pe unitatea de biomasă, capacitatea de adsorbție și eficiența de îndepărtare au fost calculate cu următoarele ecuații:

$$E, (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100,$$

$$q_t \text{ (mg/g)} = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m},$$

unde  $E, (\%)$  reprezintă eficiența,  $C_i$  și  $C_f$  concentrația inițială și finală a Cd (II) (mg/L) în soluția apoasă,  $q_t$  (mg/g) reprezintă cantitatea de Cd (II) adsorbită pe unitatea de greutate a biomasei,  $V$  (L) volumul de Cd (II) din soluție apoasă și  $m$  (g) cantitatea de biomasă.

Toate experimentele au fost repetate de trei ori, iar valorile prezentate au fost calculate utilizând media valorilor de concentrație.

### 2.2.5 Rezultatele obținute și caracterizarea procesului de biosorbție

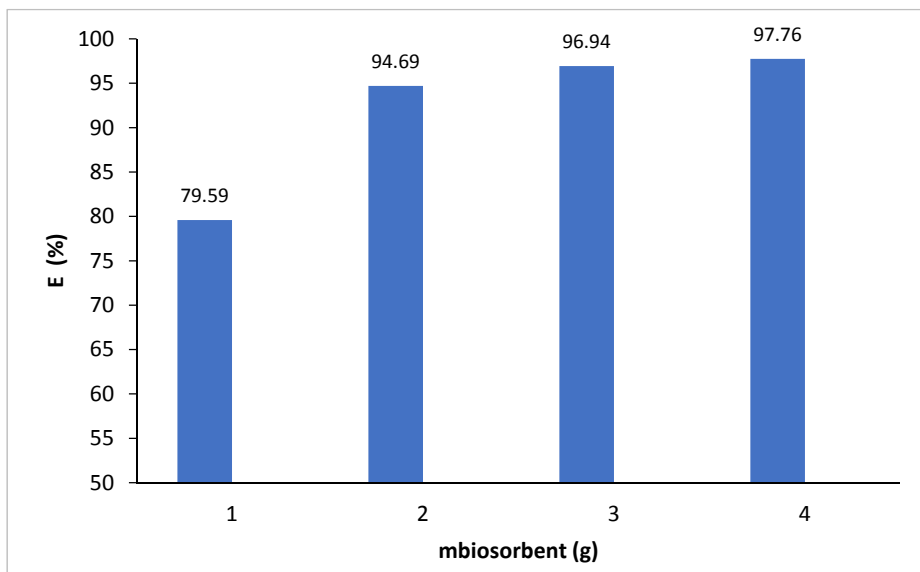
În experimentele efectuate s-a urmărit stabilirea următorilor parametri, în scopul obținerii unei capacități maxime de adsorbție. Parametrii studiați au fost:

- influența concentrației inițiale a ionilor de Cd (II);
- influența timpului de contact;
- viteza de agitare;
- influența cantității de biomasă;
- influența pH-ului inițial din soluție;
- influența temperaturii;
- studiul izotermelor;
- modelarea cinetică.

### 2.2.5.1 Influența cantității de biomasă

Efectul cantității de biomasă are o influență importantă în procesul de biosorbție. Astfel au fost urmărite diferite cantități de biomase de la 1, 2, 3 până la 4 g, asupra absorbției ionilor de Cd (II) la o concentrație de 49 mg/L Cd (II), în suspensie (agitare magnetică 500 rpm), la temperatura camerei de 23 °C (296 K), rezultatele fiind prezentate în Figura 3.

Creșterea cantităților de biomasă, de la 1 până la 4 g, sporește eficiența îndepărtării ionilor de Cd (II) de la 79.59% până la 97.76%. Schimbările majore în eficiența de îndepărtare pot fi observate la cantitățile cuprinse între 1 și 2 g, apoi se observă o creștere lentă de la 2 g până la 4 g. Acest efect se poate explica prin creșterea numărului de situri disponibile pe suprafața biomasei și prin creșterea numărului total de grupe funcționale. Cantitățile mai mari de biomasă nu au mărit eficiența de îndepărtare, astfel cantitatea optimă de biomasă pudră netratată pentru biosorbția ionilor de Cd (II) se dovedește a fi de 4 g.

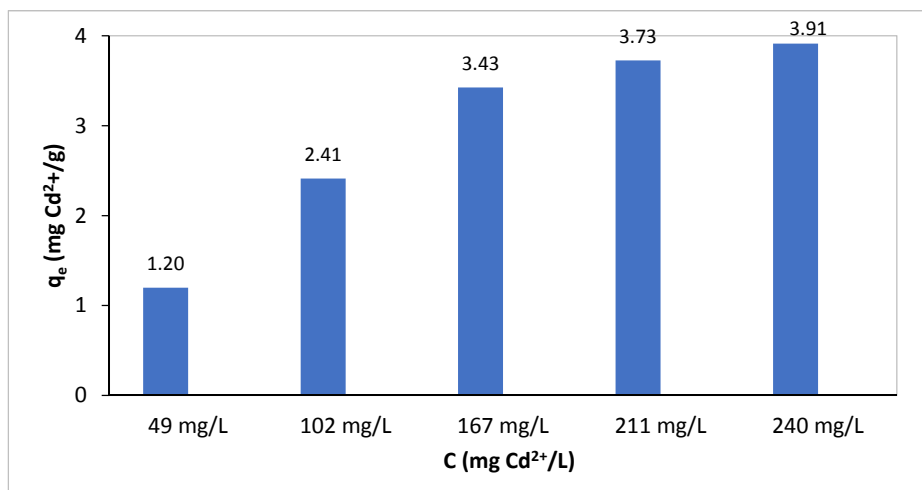


**Figura 3.** Influența cantității conului de brad privind reținerea ionilor de Cd (II) asupra eficienței de îndepărtare  $C_i = 49$  mg Cd (II)/L,  $d = 200\text{--}400$   $\mu\text{m}$ ,  $T = 23$  °C, pH = 5.4 și 500 rpm.

### 2.2.5.2 Influența concentrației inițiale a ionilor de Cd (II) și a timpului de contact

Biosorbția ionilor de Cd (II) a fost realizată la diferite concentrații inițiale variind de la 49 la 240 mg/L în contact cu 4 g biomasă netratată, pH inițial = 5.4, viteză de agitare 500 rpm, la temperatura camerei (23 °C) până la 240 min timp de contact. Experimentele au demonstrat o creștere a capacității de adsorbție odată cu creșterea concentrației inițiale până la atingerea unui maxim. Rezultatele sunt prezentate în Figura 4.

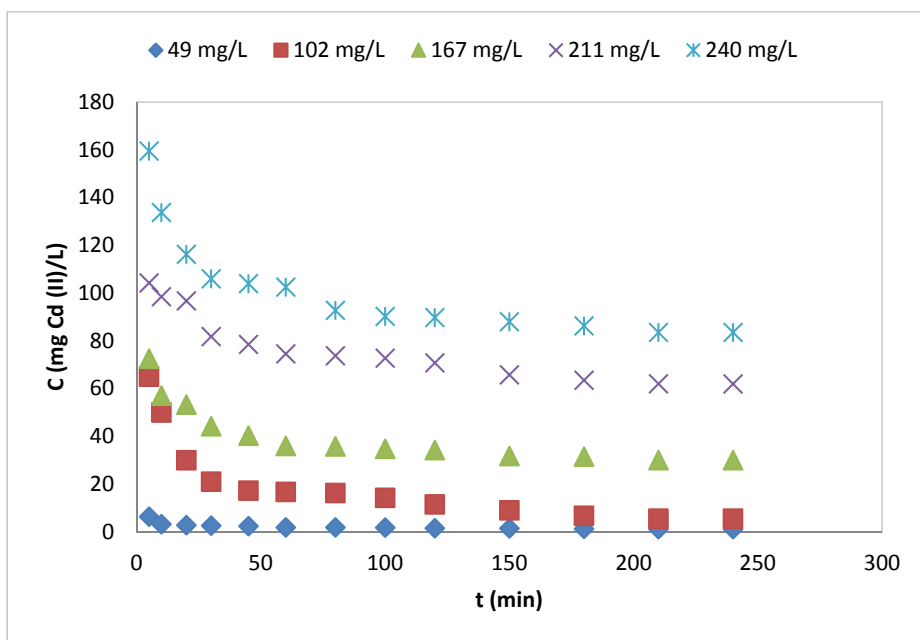
Din studiile experimentale se poate observa o creștere a capacității de adsorbție a ionilor de Cd (II) de la 1.20 mg/g ( $C_i = 49$  mg Cd (II)/L) până la 3.91 mg/g ( $C_i = 240$  mg Cd (II)/L), odată cu creșterea concentrației inițiale de Cd (II). Creșterea capacității de adsorbție se datorează ratei de adsorbție mai mari și utilizării tuturor siturilor active disponibile de pe suprafața adsorbantului privind reținerea ionilor de Cd (II). Odată cu creșterea concentrației inițiale de Cd (II) peste valoarea de 240 mg/L, cantitatea adsorbită nu mai crește din cauza saturării locurilor disponibile pe suprafața biomasei.



**Figura 4.** Influența concentrației inițiale de Cd (II) asupra capacității de adsorbție utilizând ca biomasă conuri de brad netratate, 4 g biomasă,  $d = 200\text{--}400\ \mu\text{m}$ ,  $T = 23\ ^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5.4$  și 500 rpm.

### 2.2.5.3 Timpul de contact

Experimentele au fost efectuate pentru a determina timpul necesar atingerii echilibrului de adsorbție a ionilor de Cd (II) pe conuri de brad pudră. Biosorbția ionilor de Cd (II) a fost studiată în funcție de timpul de contact, rezultatele fiind prezentate în Figura 5. Cantitatea adsorbită scade rapid în primele 20 minute, iar echilibrul a fost atins în mai puțin de 80 de minute. Cu toate acestea, timpul de contact în acest studiu a fost stabilit la 240 min, completând astfel procesul de biosorbție.

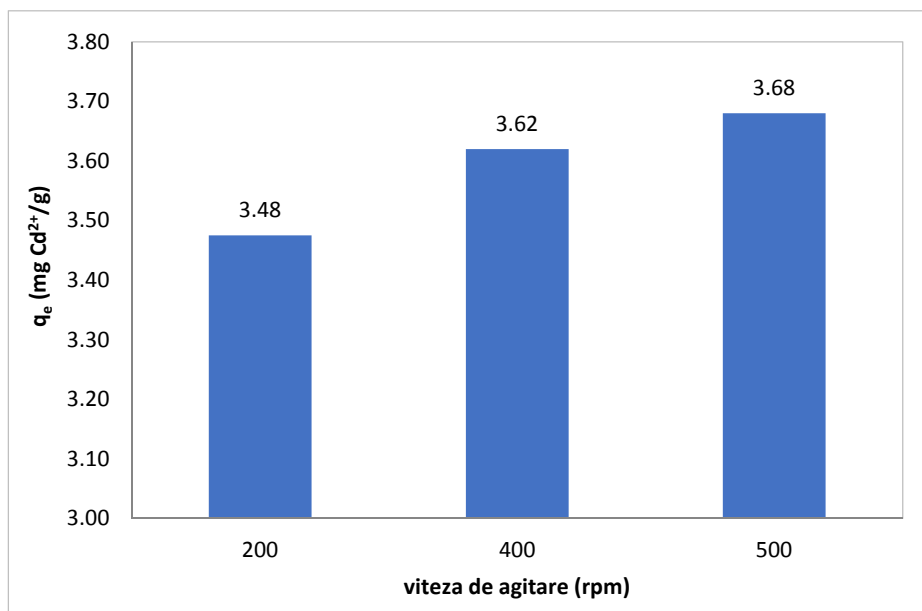


**Figura 5.** Influența timpului de contact și a concentrației inițiale a biomasei pe conuri de brad netratate în reținerea ionilor de Cd (II),  $d = 200\text{--}400\text{ }\mu\text{m}$ ,  $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5.4$ , 500 rpm.

### 2.2.5.4 Influența vitezei de agitare

Viteza de agitare este un parametru important deoarece afectează capacitatea de adsorbție și influențează eficiența îndepărtării metalului. Capacitatea de adsorbție a fost de 3.48 mg/g, 3.62 mg/g și respectiv 3.68

mg/g pentru viteza de agitare 200, 400 și 500 rpm, după cum se poate observa în Figura 6. Capacitatea de adsorbție (mg/g) a ionilor de Cd (II) a crescut odată cu creșterea vitezei de agitare. Creșterea vitezei de agitare mai mare de 500 rpm nu a condus la creșterea adsorbției. Viteza mare de agitare asigură disponibilitatea tuturor situsurilor de pe suprafața biomasei în timp ce vitezele mici implică dispersia inefficientă a particulelor de biomasă. Toate experimentele de biosorbție au fost efectuate la o viteză de agitare de 500 rpm.



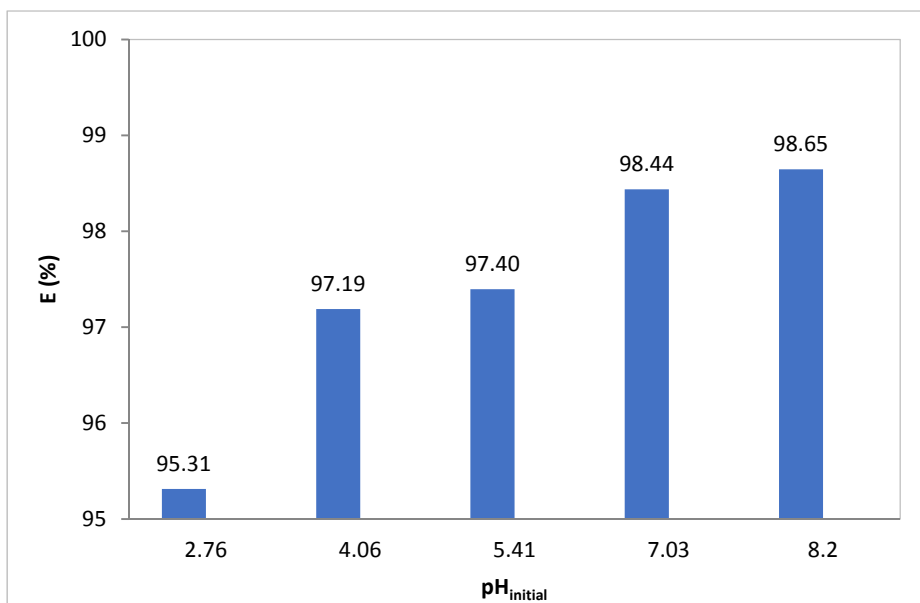
**Figura 6.** Influența vitezei de agitare asupra capacității de adsorbție pe conuri de brad pudră la o concentrație de  $C_i = 49$  mg Cd (II)/L, 4 g biomasă,  $d = 200\text{--}400$   $\mu\text{m}$ ,  $T = 23$  °C, pH = 5.4

#### 2.2.5.5 Influența pH-ului inițial al soluției

În procesul de biosorbție, pH-ul inițial al soluției a jucat un rol important asupra eficienței de îndepărtare. Este direct legată de capacitatea ionilor metalici și disponibilitatea situsurilor active pe suprafața biomasei. Ionii de hidrogen au un efect în complexarea metalelor deoarece acestea

au o afinitate mare privind siturile complexe și schimbarea ionilor (Hernainz și colab, 2008).

Pentru studiul pH-ului au fost cercetate diferite pH-uri între 2.7 – 8.2, efectuate la concentrația inițială a Cd (II) de 49 mg/L, la temperatura camerei  $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 500 rpm și o cantitate de 4 g biomasă. Cea mai mică eficiență de îndepărtare s-a înregistrat la un pH de 2.76, după cum se poate observa în Figura 7. Eficiența de îndepărtare scăzută la pH-ul de 2.7 se datorează protonării excesive a centrilor activi pe suprafața biosorbentului. Odată cu creșterea pH-ului inițial se observă o creștere a eficienței de îndepărtare deoarece suprafața de adsorbție este mai pozitivă, iar atracția electrostatică dintre ioni de metal și suprafața biomasei este în tendință de creștere, iar maximum a fost atins la pH inițial = 8.2 ( $E = 98.65\%$ ). Nu au fost efectuate studii de  $\text{pH} \geq 8.2$ , pentru a evita precipitarea ionilor de Cd (II) ce influențează negativ studiile de biosorbție.



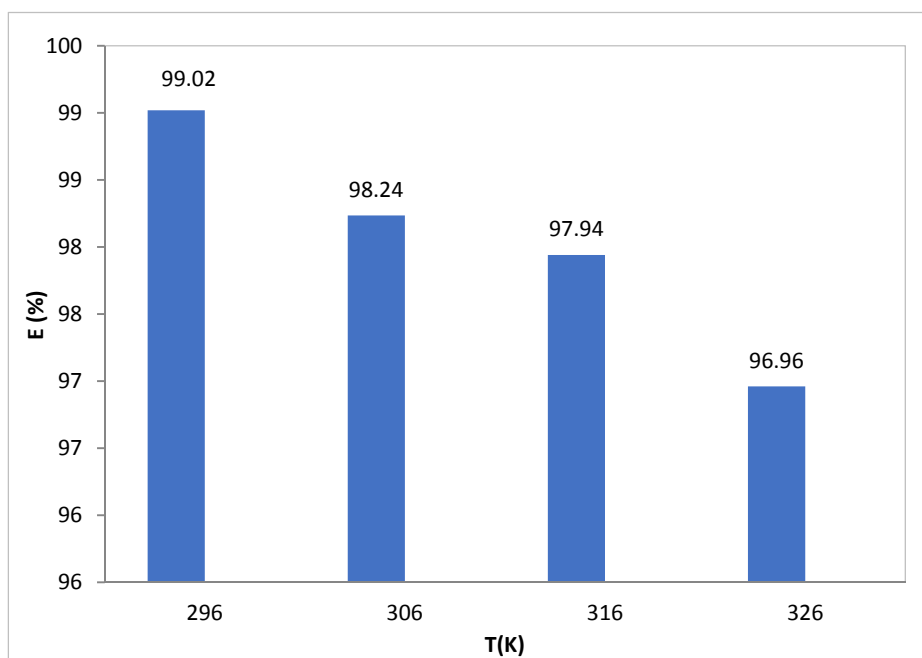
**Figura 7.** Influența pH-ului inițial asupra eficienței de reținerii a ionilor de Cd (II) utilizând ca biomasă conuri de brad pudră folosind o concentrație de:  $C_i = 49\text{ mg Cd (II)/L}$ ,  $d = 200\text{--}400\text{ }\mu\text{m}$ , 4g biomasă,  $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$  și 500 rpm.

### 2.2.5.6 Influența temperaturii

Influența temperaturii asupra biosorbției ionilor de Cd (II) pe conuri de brad pudră a fost realizată la diferite temperaturi de la 296 K, 306 K, 316 K până la 326 K, cu concentrația inițială de 49 mg/L Cd (II), pH-ul inițial de 5.4, 500 rpm și o cantitate de 4 g biomasă.

Influența temperaturii asupra eficienței de îndepărtare a ionilor de Cd (II), pe conuri de brad pudră este prezentată în Figura 8. Odată cu creșterea temperaturii, eficiența de îndepărtare a ionilor de Cd (II) scade treptat, sugerând că procesul este exoterm.

Rezultatele similare au fost raportate pentru îndepărtarea ionilor de Cd (II) din soluții apoase folosind conul de brad activat cu reactivul Fenton (Argun și colab, 2008). Nu au fost studiate temperaturi mai ridicate de 326 K deoarece începe procesul de desorbție.



**Figura 8.** Influența temperaturii asupra eficienței de îndepărtare a ionilor de Cd (II) utilizând ca biomasă conuri de brad pudră;  $C_i = 49$  Cd (II) mg/L,  $d = 200\text{--}400$   $\mu\text{m}$ , 4 g biomasă, pH = 5.4 și 500 rpm



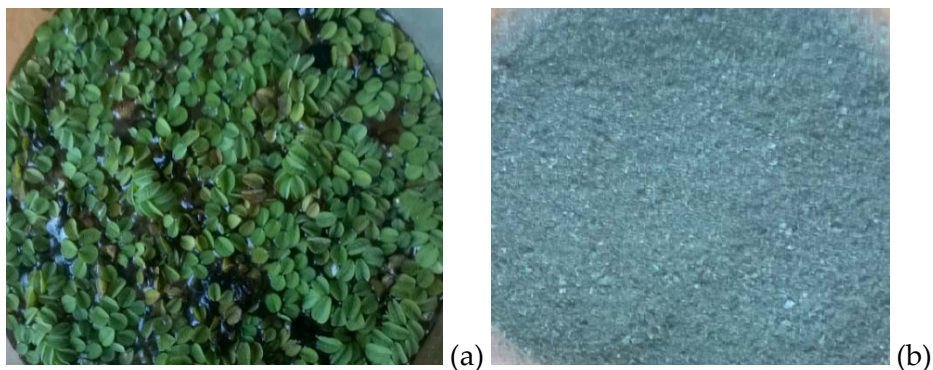
### 3 Studii de fitoremediere a colorantului Cristal violet (CV) utilizând planta acvatică *Salvinia natans* (*S. natans*)

#### 3.1 Materiale și metode

##### 3.1.1 Planta *Salvinia natans* și condițiile de creștere

*Salvinia natans* L. (*S. natans*) face parte din familia *Salviniaceae*, este o ferigă acvatică plutitoare și a fost selectată ca plantă pentru realizarea procesului de fitoremediere deoarece este o specie invazivă, se poate înmulți ușor și în condiții de laborator, fiind rezistentă și la factori de stres.

*S. natans* a fost crescută în sera de la Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară din Cluj-Napoca, România cu adaos de îngrășământ (Complex 3, 0. 5%). Experimentele s-au realizat cu plante în vârstă de 30 zile.



**Figura 22.** *Salvinia natans* (a) plantă vie și (b) pudră

### **3.1.2 *Salvinia natans* pudră**

În scopul obținerii pudrei planta *S. natans* a fost spălată de câteva ori cu apă distilată și uscată la 80 °C timp de 48 h. După uscare, plantă a fost măcinată și sitată utilizând site de diferite dimensiuni între 200 și 400 μm. Biomasa sitată s-a spălat cu soluție de HCl 0.01 M pentru a înlătura orice urmă de biomolecule solubile care pot cauza interferențe și după care s-a spălat cu apă distilată. În final, biomasa a fost filtrată și uscată la 80 °C timp de 48 h. Biomasa pudră obținută a fost depozitată într-un container din plastic și utilizată pentru experimentele de biosorbție.

### **3.1.3 Prepararea soluției de colorant**

Soluția stoc a fost preparată prin diluarea unei cantități de 1 g/L de Cristal violet (Merck, Germania) în apă distilată. Concentrația colorantului Cristal violet (CV) din soluțiile apoase au fost determinate prin metoda spectrofotometrică (Cristal violet  $A_{\max} = 590$  nm) folosind un spectrofotometru UV-VIS cu dublu fascicul (UV-Vis: GBC Cintra 202). PH-ul inițial al soluției a fost ajustat prin adăugarea unei mici cantități de soluție HCl 0.1 M sau NaOH 0.1 M și apoi măsurat cu ajutorul pH-metrului.

Toate substanțele chimice utilizate au fost de calitate analitică, fiind produse de Merck (Germania).

### ***Elaborarea metodei de fitoremediere***

În scopul posibilității elaborării unui studiu comparativ, aceeași cantitate de *S. natans*, plantă vie s-a utilizat prin două tehnici diferite de fitoremediere și anume: prin studii de fitoextracție și biosorbție. În cazul studiilor de fitoextracție s-a utilizat planta vie, iar în cazul biosorbției s-a utilizat o pudră obținută din aceeași cantitate de plantă vie.

### 3.1.4 Procesul de fitoremediere

#### 3.1.4.1 Metoda de fitoextracție utilizând *Salvinia natans*

Experimentele de fitoextracție s-au realizat în condiții controlate (temperatura mediului ambiant 21–23 °C, iluminare cu o lampă cu o fotoperioadă de 14/10 h lumină/întuneric), într-un pahar Berzelius de 250 mL, ce conține 200 mL apă sintetică și 5 g de plantă acvatică proaspătă. Plantele au fost ținute în prealabil în laborator pentru o perioadă de aclimatizare de 4 zile, în soluție nutritivă Hoagland ce are următoarea compoziție chimică: 1 mM KNO<sub>3</sub>; 1 mM Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.4H<sub>2</sub>O; 1 mM NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 1 mM MgSO<sub>4</sub> × 7H<sub>2</sub>O; 25 mM KCl; 12.5 mM H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; 1 mM MnSO<sub>4</sub> × H<sub>2</sub>O; 1 mM ZnSO<sub>4</sub> × 7H<sub>2</sub>O; 0.25 mM CuSO<sub>4</sub> × 5H<sub>2</sub>O; 0.25 mM H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (85% MoO<sub>3</sub>) cu citrate de Fe (III) (36). S-au recoltat zilnic probe de soluție apoasă pentru monitorizarea procesului de fitoextracție a colorantului (Taiz and Zeiger, 2002).

#### 3.1.4.2 Metoda de biosorbție cu *Salvinia natans* pudră

Experimentele de biosorbție s-au efectuat în suspensie prin punerea în contact a unei cantități de biomase de 0.4 g pudră obținută din 5 g plantă proaspătă, sub agitare magnetică 150 rpm, la temperatura camerei 23 °C, într-o soluție de 200 mL de CV de concentrații inițiale (20–90 mg/L) diferite, până la atingerea echilibrului. Pentru a stabili evoluția procesului de biosorbție a colorantului în timp, s-au recoltat probe de 100 μL la diferite intervale de timp. Probele recoltate au fost centrifugate timp de 10 min, iar apoi s-a determinat concentrația de colorant rămasă în faza apoasă prin spectrometrie.

## 3.2 Caracterizarea procesului de fitoremediere

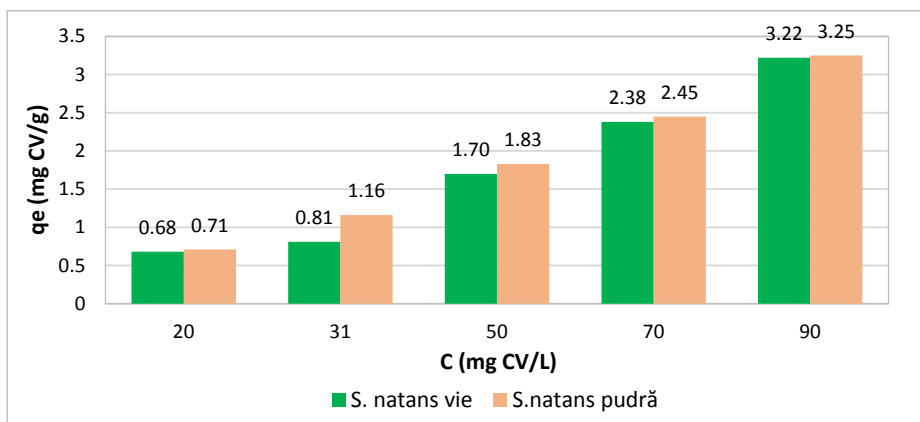
Ambele procese, atât fitoextracția cât și biosorbția, au fost studiate utilizând aceleași condiții de lucru urmărind aceași parametri:

- a) influența concentrației inițiale a soluției de CV:  $C_i = 20\text{--}90\text{ mg/L}$ ;
- b) influența pH-ului inițial = 3.0–10;
- c) influența temperaturii:  $t_1 = 10\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_2 = 23\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_3 = 35\text{ }^\circ\text{C}$  (283–308 K).

### 3.2.1 Efectul concentrației inițiale de Cristal violet

Concentrațiile studiate au fost între 20–90 mg/L de CV, iar rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 23. În ambele cazuri capacitatea de adsorbție a biomasei crește odată cu creșterea concentrației inițiale a soluției de colorant. Creșterea capacității de adsorbție se produce ca urmare a ratei de adsorbție mai mare și utilizarea tuturor siturilor active disponibile de pe suprafața biomasei. Se poate observa că aceeași cantitate de biomasă vie în cazul fitoextracției și în cazul biosorbției are capacități de adsorbție asemănătoare pentru toate concentrațiile. În concluzie, biosorbția este un proces mai avantajos (cantitatea de colorant eliminată este mai mare), decât procesul de fitoextracție.

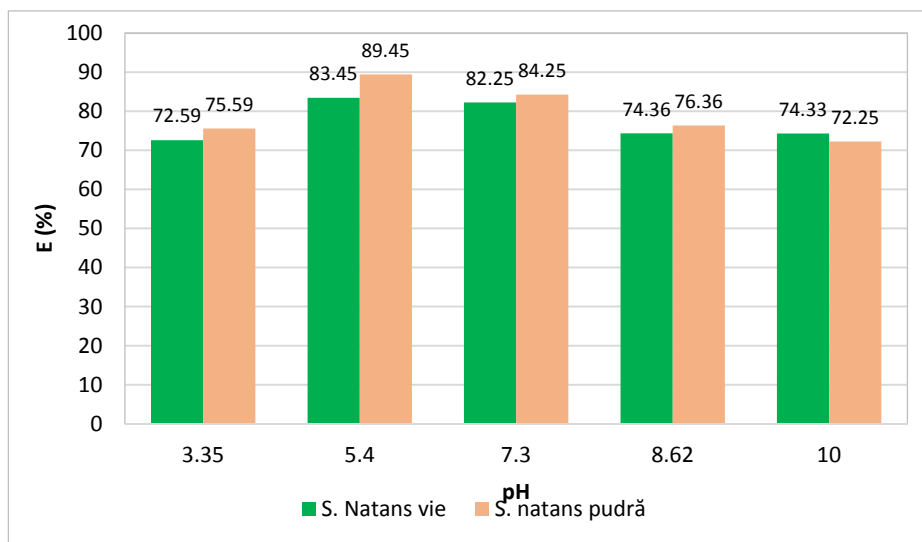
Rezultatele experimentale obținute demonstrează faptul că această capacitate de fitoextracție a plantelor este influențată de siturile active de pe suprafața plantei și de abilitățile de adsorbție și saturație a plantei.



**Figura 23.** Influența capacității de adsorbție a colorantului CV cu planta acvatică *S. natans* pudră și vie în funcție de concentrația inițială 0.4 g biomasă, pH = 5.4,  $T = 23\text{ }^\circ\text{C}$ , 150 rpm (biosorbție)

### 3.2.2 Efectul pH-ului inițial al soluției

PH-ul soluției este unul dintre cei mai importanți parametri pentru procesul de fitoextracție și biosorbție a colorantului. PH-ul soluției pentru procesul de fitoextracție afectează direct funcțiile biologice și biochimice ale sistemului de viață a plantei. Pentru studiul pH-ului în biosorbție și fitoextracție a colorantului CV s-au utilizat valori ale pH-ului cuprinse între 3.0–10. Cea mai mare eficiență de îndepărtare în cazul ambelor procese s-au obținut pentru o valoare a pH-ului inițial de 5.4 după cum se poate observa în Figura 24. La un pH scăzut ionii de  $H^+$  concurează cu colorantul, indicând o scădere a eficienței de îndepărtare a colorantului.



**Figura 24.** Influența pH-ului inițial al soluției asupra eficienței de îndepărtare a colorantului CV pentru procesele de fitoextracție și biosorbție folosind ca plantă *Salvinia natans* vie și pudră, la diferite condiții  $C_i = 50$  mg/L, 0.4 g biomasă,  $T = 23$  °C, 150 rpm (biosorbție)

În mediul puternic acid, majoritatea grupărilor funcționale sunt protonate și se comportă ca specii încărcate pozitiv (Torresdey și colab, 1990). Odată cu creșterea pH-ului, are loc o deprotonare și chiar o disociere a grupărilor funcționale. În concluzie, cantitatea de colorant reținută scade

semnificativ, în principal datorită repulsiilor electrostatice ce apar (Șuteu și colab, 2010). La un pH ridicat, suprafața biomasei devine încărcată negativ, fapt ce poate intensifica forța electrostatică de atracție a colorantului încărcată pozitiv, ducând la o creștere a eficienței procesului de fitoextracție (Torresdey și colab, 1990).

În ceea ce privește eficiența biomasei de îndepărtare a colorantului a fost observat că, în anumite cazuri, ea deține anumite proprietăți și caracteristici pentru a echilibra pH-ul la răspunsurile plantelor supuse stresului indus de soluție. Aceste rezultate indică faptul că reacțiile metabolice ale biomasei implică consum și transfer de protoni pe durata proceselor.

### **3.2.3 Influența temperaturii**

Efectul temperaturii în procesul de fitoextracție și biosorbție a colorantului CV a fost studiat la diferite valori de temperatură cuprinse între 10–35 °C (283–308 K). Rezultatele indică faptul că eficiența de îndepărtare a colorantului CV crește odată cu creșterea temperaturii în cazul ambelor procese. Rezultatele sunt prezentate în Figura 25.

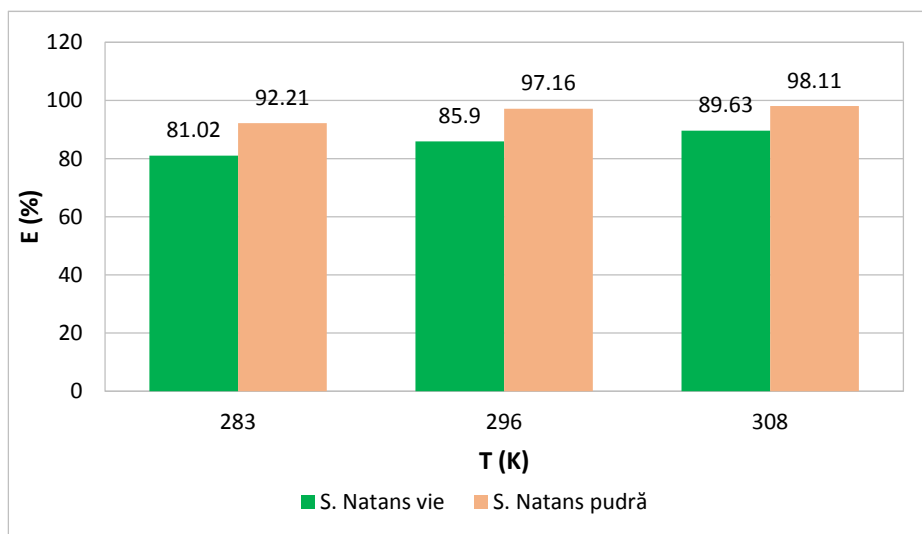
Odată cu creșterea temperaturii crește și eficiența de îndepărtare a colorantului CV indicând faptul că procesul de adsorbție este de natură endotermă. Ambele procese fiind influențate de temperatură, se poate observa că acestea sunt mai eficiente la temperaturi mai ridicate, dar creșterea peste valoarea 35 °C nu aduce îmbunătățiri semnificative.

Este interesant faptul că procesele de fitoextracție și biosorbție sunt diferite, primul făcând referire la o plantă vie, care este supusă metabolismului. Însă, chiar dacă biosorbția este un proces fizic de echilibru de adsorbție pe o plantă uscată, tendința observată este aceeași. Acest lucru sugerează, faptul că și în procesul de fitoextracție un rol hotărâtor îl are procesul de adsorbție pe suprafața rădăcinilor plantei.

În timpul procesului de fitoextracție, temperatura reprezintă un efect major asupra proceselor biochimice ale plantei afectând activitatea enzimelor, translocarea nutrienților și fotosinteza plantelor (Zhao și colab,

2005). Creșterea temperaturii afectează solubilitatea și în particular, potențialul chimic al colorantului, care este cunoscut a fi un factor de control în procesul de adsorbție. Un număr tot mai mare de molecule pot dobândi suficient energie pentru a se supune unei interacțiuni cu siturile active la suprafață.

Rezultatele obținute indică faptul că ambele procese de fitoremediere au capacitatea de a înlătura colorantul CV din soluțiile apoase.



**Figura 25.** Influența temperaturii asupra eficienței de îndepărtare a colorantului CV pentru procesele de fitoextracție și biosorbție;  $C_i = 50$  mg/L, 0.4 g biomasă, pH 5.4, 150 rpm (biosorbție)

### 3.2.4 Modelarea cinetică a procesului de biosorbție și fitoextracție

Pentru caracterizarea procesului de biosorbție, atât pe pudra obținută cât și pentru procesul de fitoextracție cu plantă vie, au fost studiate modelele cinetice pseudo-ordin întâi și pseudo-ordin doi efectuate pe baza datelor experimentale pentru a clarifica procesele de fitoremediere cu planta *S. natans*.

Din valorile  $R^2$  (Tabelul 9) rezultă faptul că procesul de biosorbție și fitoextracție pe colorantul CV utilizând planta *S. natans* nu urmează

modelul cinetic pseudo-ordin întâi, ceea ce se observă prin faptul că valorile experimentale ale lui  $q_{e \text{ exp}}$  sunt în concordanță cu valorile teoretice calculate ( $q_{e \text{ cal}}$ ).

Comparând valorile coeficienților de corelație ( $R^2$ ) obținuți pentru dependențele liniare, se poate observa că adsorbția colorantului CV din soluția apoasă utilizând *S. natans* este descrisă cel mai bine de modelul cinetic pseudo-ordin doi. De asemenea, se poate observa că valorile  $q_e$  teoretic sunt mult mai apropiate de  $q_e \text{ exp}$  pentru modelul cinetic pseudo-ordin doi.

**Tabelul 9.** Constantele de viteză pseudo-ordin întâi și pseudo-ordin doi valorile  $q_e$  calculate și experimentale pentru biosorbția și fitoextracția colorantului CV cu *S. natans* vie și pudră la diferite concentrații:  $C_i = 20\text{--}90$  mg/L, 0.4 g (biosorbție) / 5 g plantă proaspătă (fitoextracție),  $T = 23$  °C, pH = 5.4

C (mg/L)	q <sub>e</sub> (exp) (mg/g)	Pseudo-ordin întâi			Pseudo-ordin doi		
		k <sub>1</sub> (1/min/zile )	q <sub>e</sub> (calc) (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (g/mg·min/zile)	q <sub>e</sub> (calc) (mg/g)	R <sup>2</sup>
Salvinia natans vie							
20	0.70	5.96 × 10 <sup>-2</sup>	0.65	0.986	1.06 × 10 <sup>-2</sup>	0.81	0.994
31	0.81	2.25 × 10 <sup>-2</sup>	0.54	0.886	8.88 × 10 <sup>-2</sup>	1.87	0.972
50	1.70	5.76 × 10 <sup>-2</sup>	1.14	0.859	1.18 × 10 <sup>-2</sup>	1.81	0.983
70	2.39	6.22 × 10 <sup>-2</sup>	2.18	0.931	2.57 × 10 <sup>-2</sup>	2.82	0.985
90	3.22	6.96 × 10 <sup>-2</sup>	3.32	0.978	2.60 × 10 <sup>-2</sup>	3.69	0.991
Salvinia natans pudră							
20	0.71	1.02 × 10 <sup>-3</sup>	0.87	0.905	4.29 × 10 <sup>-2</sup>	0.71	0.990
31	1.16	0.06 × 10 <sup>-3</sup>	0.42	0.609	1.03 × 10 <sup>-2</sup>	1.09	0.988
50	1.83	1.29 × 10 <sup>-2</sup>	0.68	0.853	0.07 × 10 <sup>-3</sup>	1.83	0.997
70	2.45	1.70 × 10 <sup>-2</sup>	1.39	0.910	0.02 × 10 <sup>-3</sup>	2.59	0.999
90	3.25	1.38 × 10 <sup>-2</sup>	2.90	0.943	0.06 × 10 <sup>-4</sup>	3.74	0.983



### 3.2.5 Caracterizarea echilibrelor de adsorbție prin izoterme

Modelarea echilibrului este reprezentată de izotermele de adsorbție obținute experimental care sunt analizate cu ajutorul modelelor matematice. Izotermele caracterizează modul în care colorantul interacționează cu adsorbantul și furnizează informații cu privire la natura interacțiunilor dintre adsorbant și colorant. În acest studiu au fost investigate diferite izoterme de adsorbție: Langmuir, Freundlich Temkin și Dubinin-Radushkevich (D-R). Toți parametri izotermelor sunt prezentați în Tabelul 10.

Modelul Freundlich și modelul Langmuir permit stabilirea modului în care decurge procesul de adsorbție (mono- sau multi-strat), iar alegerea celui mai adecvat model care descrie datele experimentale s-a făcut pe baza coeficienților de corelație ( $R^2$ ), obținuți prin reprezentarea liniară a fiecărui model în parte (Langmuir 1918, Freundlich 1906).

Capacitatea maximă de adsorbție ( $q$ , mg/g) are valoarea de  $q_m = 12.74$  mg/g în cazul procesului de biosorbție, iar pentru fitoextracție are valoarea de  $q_m = 2.07$  mg/g. Cel mai apropiat de linearitate poate fi considerat că descrie cel mai bine echilibrul de adsorbție într-un anumit sistem. Comparând coeficientul de corelație dintre aceste două modele se poate concluziona că modelul Langmuir ( $R^2 = 0.972$ ) pentru biosorbție și ( $R^2 = 0.958$ ) pentru fitoextracție, descrie cel mai bine datele experimentale având valoarea cât mai apropiată de 1, datele fiind prezentate în Tabelul 10.

Izoterma Dubinin-Radushkevich permite determinarea procesului adsorbției dacă este de natură fizică sau chimică: dacă valorile  $E$  sunt mai mici de 8, procesul de adsorbție este de natură fizică, iar dacă valorile lui  $E$  sunt cuprinse între  $E < 8$  și  $16 \text{ kJ mol}^{-1}$ , procesul de adsorbție este de natură chimică. Izoterma Dubinin-Radushkevich exprimă mecanismul de adsorbție cu o distribuție de energie Gauss pe o suprafață heterogenă (Dubinin și colab, 1947). În cazul nostru, valoarea energiei libere medie pentru ambele procese a fost  $5 \text{ mol}^{-1}$  indicând un proces fizic.

Luând în considerare valoarea calculată a constantei de căldură care are o valoare mai mică decât  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , această izotermă indică un proces de fizisorbție.

Acest rezultat confirmă cel obținut de izoterma Dubinin-Radushkevich (Mânzatu și colab, 2015).

**Tabelul 10.** Izotermele Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich și Temkin privind îndepărtarea coloran-  
tului CV folosind planta *S. natans* vie și pudră;  $C_i = 20\text{--}90$  mg/L, 0.4 g (biosorbție) / 5 g (fitoextracție) biomasă,  
 $T = 23$  °C, pH 5.4

	Langmuir			Freundlich		Dubinin-Radushkevich		Temkin				
	$K_L$ (L/mg)	$q_{\max}$ (mg/g)	$R^2$	$n$	$K_f$ ( $\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}/\text{g}$ )	$R^2$	$\beta$ ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^2$ )	$E$ (kJ/mol)	$R^2$	$A_T$ (L/g)	$B$ (J/mol)	$R^2$
<i>Salvinia natans</i> vie	0.417	2.07	0.958	1.15	3.04	0.930	$2 \times 10^{-6}$	5	0.914	2.50	$3 \times 10^{-6}$	0.886
<i>Salvinia natans</i> puđră	0.226	12.74	0.972	1.03	3.13	0.967	$2 \times 10^{-6}$	5	0.870	2.50	$4 \times 10^{-6}$	0.862

### 3.2.6 Studiul termodinamic pentru procesul de fitoextracție și biosorbție

Parametrii termodinamici, variația energiei libere ( $\Delta G^\circ$ ), a entalpiei ( $\Delta H^\circ$ ) și al entropiei ( $\Delta S^\circ$ ) au fost folosiți pentru a evalua procesul de biosorbție și fitoextracție a colorantului CV pe *S. natans* pudră și planta vie la diferite temperaturi (283–308 K).

Parametrii termodinamicii au fost calculați cu ajutorul constantei Langmuir ( $K_L$ ), obținute la cele trei valori de temperatură studiate experimental, utilizând ecuațiile van't Hoff prezentate mai jos:

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R},$$
$$\Delta G^\circ = RT \ln K_d,$$

unde:

$\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  și  $T$  sunt entalpia, entropia, energia liberă Gibbs și temperatura absolută

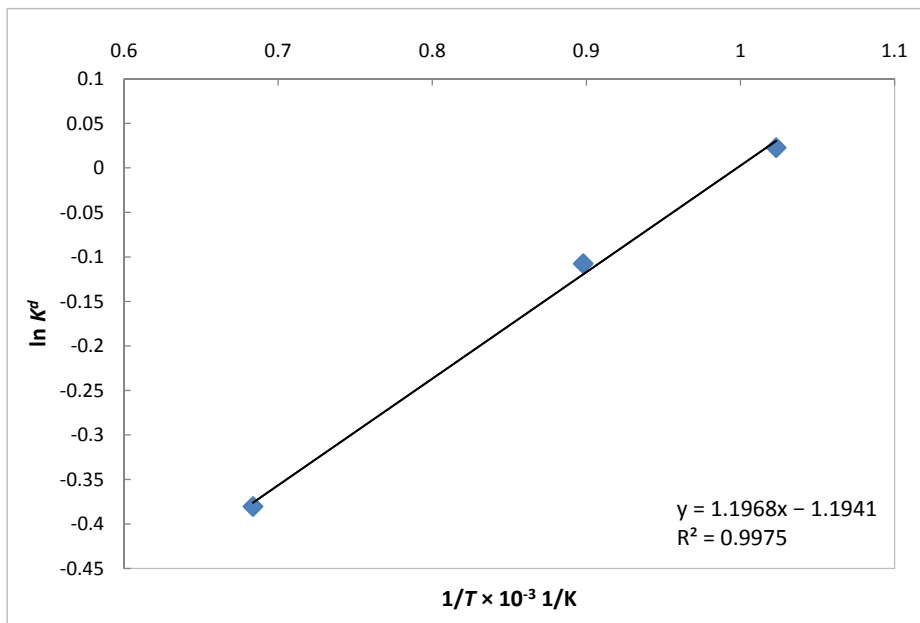
$R$  este constanta universală a gazelor (8.3144 J/kmol).

Valorile negative ale  $\Delta G^\circ$  pentru cele trei temperaturi studiate indică fezabilitatea și spontaneitatea pentru cele două procese. Scăderea valorilor  $\Delta G^\circ$  la temperaturi ridicate arată o scădere în fezabilitate. Valoarea variației energiei libere  $\Delta G^\circ$  mai mică de -15 kJ/mol sugerează prezența unor interacții predominant fizice între colorant și centrii activi de pe suprafața adsorbentului (adsorbție fizică) (Chong și Volesky, 1995). Parametrul  $\Delta S^\circ$  s-a dovedit a fi -0.09 J/mol K pentru biosorbție și -0.12 J/mol K pentru fitoextracție. Efectul negativ al entropiei  $\Delta S^\circ$  semnifică o scădere a caracterului aleatoriu la interfața solid / lichid în timpul procesului de biosorbție și fitoextracție.

Reprezentarea grafică a variației  $\ln K_L = (1/T)$ , necesară pentru calculul variației de entalpie ( $\Delta H^\circ$ ) asociată procesului de adsorbție a colorantului CV din soluții apoase pe *S. natans*, pudră folosind trei valori de temperatură optime (283K, 296K, 308K), este prezentată în Figura 26, iar valorile parametrilor termodinamicii obținute pentru fiecare caz în parte sunt redate în Tabelul 11.

Valorile pozitive ale lui  $\Delta H^\circ$  indică un proces de natură endoterm (Eren și colab, 2010).

Valorile relativ mici ale variației de entalpie sunt încă un argument în favoarea ipotezei că adsorbția colorantului CV pe *S. natans* are loc predominant prin interacții electrostatice care nu implică ruperea și respectiv formarea de legături mari consumatoare de energie.



**Figura 26.** Variația  $\ln K_L$  vs.  $1/T$  obținută pentru adsorbția colorantului CV cu *S. natans*

**Tabelul 11.** Valorile parametrilor termodinamici, calculate pentru adsorbția colorantului CV cu *S. natans*

	$\Delta S^\circ$ (kJ/K·mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G^\circ$ , (kJ/mol)		
			283 K	296 K	308 K
<i>Salvinia natans</i> vie	$-0.12 \times 10^{-2}$	0.012	-3.29	-3.45	-3.58
<i>Salvinia natans</i> pudră	$-0.09 \times 10^{-2}$	0.010	-2.81	-2.94	-3.06

### 3.2.7 Concluzii parțiale

În această cercetare, utilizarea plantei *S. natans*, atât sub formă de pudră cât și de plantă vie, s-a testat pentru eliminarea colorantului CV din soluțiile apoase. Capacitatea de îndepărtare depinde de concentrația inițială a soluției, cantitatea de biomasă, pH-ul inițial al soluției și temperatura. Rezultatele experimentale privind variația capacității de adsorbție pentru cele două procese de fitoremediere, sugerează faptul că ambele procese au rol hotărâtor.

Izotermele de adsorbție (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich și Temkin), cinetica și termodinamica proceselor de biosorbție și fitoextracție au fost discutate în detaliu. Echilibrul a fost cel mai bine descris de izoterma Langmuir, în timp ce cinetica procesului s-a demonstrat a fi pseudo-ordin doi, atât pentru biosorbție cât și pentru fitoextracție. Conform celor două modele de izoterme (Dubinin-Radushkevich și Temkin), procesul de adsorbție a colorantului CV pe planta vie cât și sub formă de pudră au fost de natură fizică. Parametrii termodinamici arată faptul că procesele de biosorbție și fitoextracție este endotermic, pentru fitoremedierea colorantului CV cu *S. natans*.

Comparând cele două procese aplicate în acest studiu se constată că *S. natans* sub formă de pudră are o capacitate mult mai mare de adsorbție decât planta vie, datorită suprafeței omogene destul de mari a plantei și a faptului că nu este un proces metabolic, timpul fiind mult mai scurt comparativ cu cel de fitoextracție.



ISBN: 978-606-37-0120-7